



(18) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 102 35 847 A 1**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 57/07**

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

(71) Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:  
Nestler, Gerhard, Dr., Wien, AT; Schröder, Jürgen,  
Dr., 67071 Ludwigshafen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- (54) Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure  
(57) Verfahren zur fraktionierenden Kondensation eines heißen Gasgemischs, das neben Acrylsäure wenigstens eine weitere kondensierbare Komponente enthält, in einer Kolonne, wobei die Schwefelerfraktion über wenigstens einen Seitenabzug abgeführt wird.

DE 102 35 847 A 1

DE 102 35 847 A 1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur fraktionierenden Kondensation eines Acrylsäure enthaltenden heißen Gasgemischs.

[0002] Aus der DE-A 197 40 253 ist bekannt, daß ein Reaktionsgemisch aus der katalytischen Gasphasenoxidation zur Herstellung von Acrylsäure fraktionierend kondensiert werden kann, indem man es von unten in eine Kolonne mit trennwirksamen Einbauten führt und die kondensierbaren Komponenten durch Kühlung auskondensiert.

[0003] In dem dort beschriebenen Verfahren (Fig. 1) wird die kondensierte Schwiersiederfraktion dem Sumpfbereich der Kolonne über die Leitung 3 entnommen und teilweise zur Kühlung des heißen Gasgemischs in einen Quench bzw. Vorquench I.a zurückgeführt bzw. teilweise aus dem Prozeß ausgeschleust (Leitung 3a).

[0004] Nachteilig an dem dort dargestellten Verfahren ist, daß es im Sumpf der Kolonne, wo die Schwiersieder ausgeschleust werden, und oberhalb des Seitenabzuges der Mittelsiederfraktion zur Bildung von Polymerisat kommt, was die Laufzeit der Kolonne durch Erfordernis von Spül- und Reinigungsvorgängen verringert und die Ausbeute vermindert.

[0005] Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, in dem diese Nachteile verminder werden.

[0006] Es wurde nun gefunden, daß man ein heißes Gasgemisch, das neben Acrylsäure wenigstens eine weitere kondensierbare Komponente enthält, in einer Kolonne fraktionierend kondensieren kann, wenn man die Schwiersiederfraktion über wenigstens einen Seitenabzug abführt.

[0007] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen wie folgt durchgeführt:

Als heiße Gasgemische sind Gasgemische geeignet, wie sie als Reaktionsgasgemisch, das bei der katalytischen Gasphasenoxidation von C<sub>3</sub>-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure nach bekannten Verfahren entsteht, anfallen. Besonders vorteilhaft wird Propen, Propan oder Acrolein eingesetzt. Als Ausgangsverbindungen sind aber auch solche verwendbar, aus denen sich die eigentliche C<sub>3</sub>-Ausgangsverbindung erst während der Gasphasenoxidation intermediär bildet. Acrylsäure kann auch direkt aus Propan hergestellt werden. Bei Einsatz von Propan als Ausgangsstoff kann dieses nach bekannten Verfahren durch katalytische Oxidehydrierung, homogene Oxidehydrierung oder katalytische Dehydrierung zu einem Propen-/Propan-Gemisch umgesetzt werden. Geeignete Propen-/Propan-Gemische sind auch Raffineriepropan (ca. 70% Propen und 30% Propan) oder Crackerpropen (ca. 95% Propen und 5% Propan). Bei Einsatz eines Propen-/Propan-Gemisches zur Herstellung von Acrylsäure wirkt Propan als Verdünnungsgas und/oder Reaktand. Bei der Herstellung der Acrylsäure wird in der Regel das Ausgangsgas mit unter den gewählten Reaktionsbedingungen inerten Gasen wie Stickstoff (N<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub>, gesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffen und/oder Wasserdampf verdünnt und im Gemisch mit Sauerstoff (O<sub>2</sub>) oder einem sauerstoffhaltigen Gas bei erhöhten Temperaturen (üblicherweise 200 bis 450°C) sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über übergangsmetallische (z. B. Mo und V beziehungsweise Mo, W, Bi und Fe enthaltende) Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in die Acrylsäure umgewandelt. Diese Umsetzungen können mehrstufig oder einstufig durchgeführt werden.

[0008] Das entstehende Reaktionsgasgemisch enthält neben der gewünschten Säure Nebenkomponenten wie nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propen, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff, Essig-

säure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Aldehyde und Maleinsäure beziehungsweise Maleinsäureanhydrid. Üblicherweise enthält das Reaktionsgasgemisch, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgasgemisch, 1 bis 30 Gew.-%

- 5 Acrylsäure, 0,01 bis 1 Gew.-% Propen und 0,05 bis 1 Gew.-% Acrolein, 0,05 bis 10 Gew.-% Sauerstoff, 0,01 bis 3 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% sonstige Aldehyde, 0,01 bis 0,5 Gew.-% Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid und als Restmenge inerte Verdünnungsgase. Als inerte Verdünnungsgase sind insbesondere gesättigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe, wie Methan und/oder Propan, daneben Wasserdampf, Kohlenoxide und Stickstoff enthalten. Somit enthält ein solches Gasgemisch neben der Zielkomponente
- 15 Acrylsäure, die überwiegend als Mittelsiederfraktion, die im wesentlichen die Komponenten umfaßt, die bei Normaldruck einen Siedepunkt im Temperaturintervall im Fall von Acrylsäure beispielsweise von 120 bis 180°C, insbesondere im Bereich von +/-10°C um den des Wertproduktes, d. h.
- 20 etwa 131 bis 151°C aufweisen, kondensiert, weitere Verbindungen im Schwiersieder- und Leichtsiederbereich sowie nicht kondensierbare Anteile.

- [0009] Die im Seitenabzug als Mittelsieder entnommene Rohacrylsäure (Strom 7) enthält neben Acrylsäure in der Regel noch
- 25 0,1 bis 2 Gew.-% Niedere Carbonsäuren, zum Beispiel Essigsäure
- 0,5 bis 5 Gew.-% Wasser
- 0,05 bis 1 Gew.-% niedermolekulare Aldehyde, wie z. B.
- 30 Benzaldehyd, Furfural
- 0,01 bis 1 Gew.-% Maleinsäure und/oder deren Anhydrid
- 1 bis 500 Gew.ppm Stabilisator,
- jeweils bezogen auf das Gewicht der Rohacrylsäure.

- [0010] Die Abkühlung des Reaktionsgasgemisches kann indirekt, beispielsweise durch Wärmetauscher, die dem Fachmann an sich bekannt sind und keiner Beschränkung unterliegen, oder direkt, beispielsweise durch einen Quench, erfolgen, vorzugsweise durch direkte Kühlung.

- [0011] Sie kann sowohl im Sumpfbereich der Kolonne als auch getrennt von der Kolonne in einem separaten Apparat VI erfolgen, wie es in der Fig. 2 gezeigt ist. In diesem Fall wird das heiße, zu kondensierende Gasgemisch mit einer Temperatur zwischen 200 und 400°C aus Leitung 1 in einem Quench bzw. Vorquench VI üblicherweise auf eine Temperatur zwischen 100 und 180°C abgekühlt und über Leitung 2 dem Sumpfbereich I.a der Kolonne zugeführt. Über Leitung 3 wird das Kühlmedium (kondensierte Schwiersiederfraktion aus I.b) zur Kühlung des heißen Gasgemisches in den Quench bzw. Vorquench zurückgeführt. Ein Teil des Kühlmediums aus dem Kreislauf IV/VI, üblicherweise 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die dem Reinigungsprozeß entnommene Acrylsäure-Menge, kann aus dem Prozeß ausgeschleust werden (Strom 6). Dieser Strom besteht im wesentlichen aus Acrylsäure, Diacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Benzoësäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Stabilisatoren, Oligo- und Polymeren. Insbesondere hat dieser Strom folgende Zusammensetzung:

- 10–40 Gew.-% Acrylsäure
- 60 20–40 Gew.-% Diacrylsäure
- 1–2 Gew.-% Maleinsäure/Maleinsäureanhydrid
- 5–15 Gew.-% Benzoësäure
- 2–6 Gew.-% Phthalsäure/Phthalsäureanhydrid
- Rest: Stabilisatoren, polymere Acrylsäure, höhermolekulare Michael-Additionsprodukte der Acrylsäure (Tri-, Tetraacrylsäure etc.)
- [0012] Ausschleusung kann dabei Entsorgung, z. B. Verbrennung, bedeuten, oder der ausgeschleuste Strom kann

z. B. einer thermischen und/oder katalytischen Behandlung, z. B. zum Zwecke der Spaltung von Hochsiedern, unterworfen werden, deren abgetrennten Spaltprodukte wieder an beliebiger Stelle in den erfundungsgemäßen Prozeß eingespeist werden können.

[0013] Als Quenchvorrichtung VI können alle im Stand der Technik für diesen Zweck bekannten Vorrichtungen (z. B. Sprühkübler, Venturiwäscher, Blasensäulen oder sonstige Apparate mit berieselten Oberflächen) eingesetzt werden, wobei vorzugsweise Venturi-Wäscher oder Sprühkübler verwendet werden.

[0014] Zur indirekten Kühlung oder Erwärmung der Quenchflüssigkeit eignen sich alle gängigen Wärmeüberträger oder Wärmetauscher. Als bevorzugt seien Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher und Luftkübler genannt. Die Temperatur der Quenchflüssigkeit beträgt nach Verlassen des Wärmetauschers IV normalerweise 70 bis 200°C, häufig 100 bis 150°C. Geeignete Kühlmedien sind Luft beim entsprechenden Luftkübler und Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser, bei den anderen Kühlvorrichtungen.

[0015] Das abgekühlte Produktgasgemisch, das in den untersten Bereich einer mit Einbauten versehenen Destillationskolonne eingeleitet wird, wird durch fraktionierende Kondensation in eine oder mehrere Leicht-, Mittel- und Schwersiederfraktionen aufgetrennt, die über Seitenabzüge an den jeweiligen Kolonnenabschnitten abgeführt werden.

[0016] Der in der Kolonne herrschende Betriebsdruck beträgt in der Regel 0,5 bis 5 bar (absolut), häufig 0,5 bis 3 bar (absolut) und vielfach 0,5 bis 2 bar (absolut).

[0017] Als Kolonneneinbauten kommen prinzipiell alle gängigen Einbauten in Betracht, insbesondere Böden, Pakkungen und/oder Füllkörper. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt. In typischer Weise beträgt bei einer Bodenkolonne die Gesamtzahl an Trennböden 20 bis 80, bevorzugt 50 bis 80.

[0018] Im Kolonnenabschnitt I.b wird die Kondensationswärme extern über Kühlkreis II mittels eines Wärmetauschers mit z. B. Wasser oder einem geeigneten Wärmeträgeröl als Kühlmedium abgeführt, indem kondensierte Schwersiederfraktion, umfassend im wesentlichen die Komponenten, die bei Normaldruck einen Siedepunkt oberhalb der Mittelsieder, also oberhalb von 180°C, insbesondere oberhalb von 141°C, aufweisen, beispielsweise bestehend aus oligo- und polymerer Acrylsäure, also höhermolekularen Michael-Additionsprodukten der Acrylsäure, wie Di-, Tri- und Tetraacrylsäure usw., höhere Mono- und Dicarbonäuren sowie deren Anhydride und Stabilisatoren, sowie selbstverständlich auch unvollständig abgetrennte, niedriger siedende Komponenten, über einen Fangboden aus der Kolonne abgeführt (Leitung 4) und gekühlt wird und ein Teil der gekühlten, kondensierten Schwersiederfraktion über Leitung 5 der Kolonne rückgeführt wird, während der andere Teil, über Leitung 3 dem Wärmetauscher/Kühlquench-System IV/VI zugeführt wird. Für die Ausschleusung gilt dabei das oben Gesagte.

[0019] Die über Strom 5 rückgeführte, kondensierte Schwersiederfraktion wird im Gegenstrom zum aufsteigenden Gas geführt. In Abhängigkeit von der Trennaufgabe besteht auch die Möglichkeit, die Abschnitte VI und I.b der Kolonne, d. h. die Abkühlung des Reaktionsgases und die Kondensation einer Schwersiederfraktion, apparativ zu vereinigen (in der Figur nicht dargestellt), so daß die genannten Vorgänge gleichzeitig durchgeführt werden. Es besteht auch die Möglichkeit statt des externen Kühlkreises II eine direkte Kühlung vorzusehen (in der Figur nicht dargestellt), bei der ein schwersiedender Hilfsstoff zur Abkühlung einge-

spritzt wird, der wiederum im Kreis geführt oder extern aufgearbeitet wird. Auch hier kann, falls gewünscht, eine Ausschleusung vorgenommen werden.

[0020] Im untersten Kolonnenbereich (Ia, Bereich unterhalb des Schwersiederabzugs), der vorzugsweise keine trennwirksamen Einbauten enthält, kommt es zu keiner Kondensation von Schwersiedern.

[0021] Die ausgeschleuste Quenchflüssigkeit (Strom 6) kann vorteilhaft einer thermischen und/oder katalytischen Spaltung unterworfen werden, wie beispielsweise in US 4 317 926, DE-C2 24 07 236 und US 3 086 046 sowie in der WO 00/53560 beschrieben, wobei die oligomeren Acrylsäuren auf bekannte Weise in Acrylsäure gespalten werden. Die Spaltprodukte werden vorteilhaft wieder dem 15 Quench oder der Kolonne zugeführt.

[0022] Oligomere Acrylsäuren sind dabei Michael-Addukte von Acrylsäure, gegebenenfalls mehrfach, an sich selbst und nicht durch radikalische Polymerisation entstehende Acrylsäurepolymere. Die bei einer solchen Spaltung, beispielsweise nach der Lehre der WO 00/53560 und der darin zitierten Literatur, rückgespaltenen Produkte können in dem erfundungsgemäßen Prozeß an beliebigen Stellen eingeleitet werden. Bevorzugt ist dabei die Einleitung in die Bereiche VI, Ia und Ib.

[0023] Die Leichtsiederfraktion (Strom 8, Sauerwasser) umfaßt im wesentlichen diejenigen Komponenten, die bei Normaldruck einen Siedepunkt unterhalb der Mittelsiederfraktion, beispielsweise im Temperaturintervall von etwa 30 bis 120°C, insbesondere 30 bis 131°C aufweisen. Daneben liegen selbstverständlich auch unvollständig abgetrennte Komponenten außerhalb dieses Temperaturintervalls und solche, die mit dem enthaltenen Wasser ausgewaschen wurden vor. Diese Leichtsiederfraktion kann teilweise, gegebenenfalls mit Hydrochinonmonomethylether versetzt, auf den Kopf der Kolonne zurückgeführt (Strom 9) und teilweise ausgeschleust (Strom 10) werden. Sie besteht in der Regel aus

80–95 Gew.-% Wasser  
5–15 Gew.-% Essigsäure

40 1–5 Gew.-% Acrylsäure  
0,05–1 Gew.-% Aldehyde (Acrolein, Formaldehyd)  
[0024] Vorteilhaft kann die Kondensation der Leichtsieder auch in einem außenliegenden Quench erfolgen (s. Fig. 3), der vorzugsweise mit Sauerwasser betrieben wird. Prinzipiell kann dieses Quenchsystem wie das Quenchsystem VI gestaltet werden.

[0025] Die nicht kondensierbaren Bestandteile des Produktgasgemisches, also solche mit einem Siedepunkt bei Normaldruck unter ca. 30°C und beispielsweise solche, die durch die gasförmigen Bestandteile ausgestript werden, beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff, Propan, Propen, beziehungsweise Isobutan, Isobuten, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid etc., können beispielsweise am Kopf der Kolonne (Fig. 2, Strom 11) oder über das Quenchsystem V (Fig. 3, Strom 11) ausgeschleust oder, ggf. nach einer Reinigung, zumindest zum Teil als Kreisgas in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden.

[0026] Die Temperatur im Sumpf der Kolonne liegt in typischer Weise bei 90 bis 130°C, wohingegen die Kopftemperatur von der Art der Ausschleusung der Leichtsieder abhängt. Erfolgt die Abtrennung über einen Seitenabzug (Fig. 2, Strom 8) so beträgt sie normalerweise 15 bis 70, häufig 20 bis 50°C. Erfolgt die Abtrennung über einen mit Sauerwasser betriebenen Quench (wie in Fig. 3 dargestellt), so beträgt sie in der Regel 50–90°C, vorzugsweise 60–80°C. Die Entnahmetemperatur der Rohacrylsäure (Strom 7) liegt meist bei 80 bis 110°C.

[0027] Die Rückführtemperatur der Schwersieder (Strom

5) beträgt beim Eintritt in die Kolonne in typischer Weise 95 bis 115°C. Die Rückführtemperatur des Sauerwassers (Strom 9) in die Kolonne liegt in der Regel bei 25 bis 35°C. [0028] Die als Mittelsiederfraktion entnommene Rohacrylsäure (Strom 7) wird entweder direkt verestert oder zum Zwecke der Weiterreinigung einer Kristallisation zugeführt, so daß Kolonne und Kristallisation gemeinsam den Reinigungsprozeß darstellen, wobei in diesem Falle die anfallende Mutterlauge vorteilhaft wieder der Kolonne als Rücklauf zugeführt wird, bevorzugt unterhalb des Abzugs der Mittelsiederfraktion (Strom 7, Rückführung in der Figur nicht dargestellt).

[0029] Die Kristallisation wird in der Regel ohne Zusatz eines Lösungsmittels, insbesondere ohne Zusatz eines organischen Lösungsmittels durchgeführt. Das zu verwendende Kristallisierungsverfahren unterliegt keiner Beschränkung. Die Kristallisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, einstufig oder mehrstufig bis zu nahezu beliebigen Reinheitsgraden durchgeführt werden. Bei Bedarf kann der kristallisativ zu reinigenden Rohacrylsäure vor einer Kristallisation Wasser zugesetzt werden (bezogen auf die enthaltene Menge an Acrylsäure bis zu 10 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%). Ein solcher Zusatz erleichtert die Abtrennung von in der Rohacrylsäure als Nebenprodukt enthaltener niederer Carbonsäure, wie z. B. Essigsäure, da diese im Beisein von Wasser in geringerem Ausmaß in die Acrylsäurekristalle eingebaut wird. Außerdem mindert ein Beisein von Wasser die Verkrustungsneigung im Kristaller.

[0030] Die für die fraktionierende Kondensation einsetzbaren Kolonnen unterliegen keinen besonderen Beschränkungen. Grundsätzlich eignen sich alle Kolonnen mit trennwirksamen Einbauten. Als Kolonneneinbauten kommen alle gängigen Einbauten in Betracht, insbesondere Böden, Pakkungen und/oder Füllkörper. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden oder beliebige Kombinationen davon bevorzugt.

[0031] Die Kolonne umfaßt wenigstens eine Kühlvorrichtung. Hierfür eignen sich alle Wärmeübertrager oder Wärmetauscher, bei denen die bei der Kondensation frei werdende Wärme indirekt (extern) abgeführt wird. Hierfür können alle gängigen Apparate eingesetzt werden, wobei Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher und Luftkühler bevorzugt sind. Geeignete Kühlmedien sind bei einem Luftkühler entsprechend Luft und bei anderen Kühlvorrichtungen Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser. Ist nur eine Kühlvorrichtung vorgesehen, so wird diese bevorzugt am Kopf der Kolonne eingebaut, in dem die Leichtsiederfraktion auskondensiert wird. Der Fachmann kann in Abhängigkeit von der gewünschten Reinheit der kondensierten Fraktionen und damit der Komponenten die Anzahl der erforderlichen Kühlvorrichtungen leicht bestimmen, wobei die Reinheit der kondensierten Komponenten im wesentlichen durch die installierte Trennleistung der Kolonne, d. h. die Kolonnenhöhe und die über das zu kondensierende Gasgemisch eingetragene Energie bestimmt wird. Zweckmäßigerweise werden bei Vorhandensein mehrerer Kühlvorrichtungen diese in verschiedenen Abschnitten der Kolonne eingebaut. Z. B. können bei einem heißen Gasgemisch, das neben dem hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten jeweils mindestens eine Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion enthält, eine Kühlvorrichtung im unteren Abschnitt der Kolonne zur Auskondensation der Schwersiederfraktion und eine Kühlvorrichtung am Kopf der Kolonne zur Auskondensation der Leichtsiederfraktion vorgesehen sein. Die kondensierten Fraktionen werden an den jeweiligen Abschnitten in der Kolonne über Seitenab-

züge abgeführt. In Abhängigkeit von der Anzahl der Komponenten in der Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion können jeweils auch mehrere Seitenabzüge vorgesehen sein. Die über die Seitenabzüge abgezogenen Fraktionen können dann weiteren Reinigungsstufen unterzogen werden, z. B. destillativen oder extraktiven Trennverfahren oder Kristallisation, je nach Natur der Nebenkomponenten und gewünschter Reinheit der Komponenten. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sind ein Schwersiederabzug, ein Leichtsiederabzug und 1 oder 2 Mittelsiederabzüge vorgesehen.

[0032] Der in der Kolonne vorliegende Druck hängt von der Menge an nicht kondensierbaren Komponenten ab und beträgt in der Regel 0,5–5 bar Absolutdruck, häufig 0,5–3 bar Absolutdruck und vielfach 0,5–2 bar Absolutdruck. Die genauen Betriebsbedingungen für die Kolonne, wie Temperatur- und Druckführung, Schaltung und Anordnung der Kühlvorrichtung beziehungsweise Kühlvorrichtungen, Anordnung der Seitenabzüge zum Abziehen der gewünschten Fraktionen, Wahl der Kolonnenhöhe und des Kolonnendurchmessers, Anzahl und Abstand der trennwirksamen Einbauten/Böden in der Kolonne oder Art der trennwirksamen Kolonneneinbauten, können vom Fachmann im Rahmen fachüblicher Versuche in Abhängigkeit von der Trennaufgabe ermittelt werden.

[0033] Der Seitenabzug für die Schwersiederfraktion ist am untersten Fangboden, dessen Ausgestaltung nicht beschränkt ist, der Kolonne angebracht. Falls gewünscht können auch mehrere Fangböden für mehrere Schwersiederabzüge verwendet werden, die, mit Ausnahme des untersten Fangbodens, geeignete Überlaufvorrichtungen aufweisen.

[0034] Zweckmäßig ist die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart von an sich bekannten Stabilisatoren von Acrylsäure.

[0035] Stabilisatoren im Sinne dieser Schrift sind solche Verbindungen, die die Polymerisation von Acrylsäure verzögern und/oder hemmen.

[0036] Als Stabilisatoren sind beispielsweise geeignet phenolische Verbindungen, Amine, Nitroverbindungen, phosphor- oder schwefelhaltige Verbindungen, Hydroxylamine, N-Oxide, Chinone und bestimmte anorganische Salze, sowie ggf. Gemische davon in An- oder Abwesenheit von molekularem Sauerstoff.

[0037] Bevorzugt sind solche Stabilisatoren wie N-Oxide (Nitroxyl- oder N-Oxyl-Radikale, Verbindungen, die wenigstens eine >N-O-Gruppe aufweisen), wie z. B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-Oxid oder 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-Oxid, Phenole und Naphthole, wie z. B. p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol,

50 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol oder 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Chinone, wie z. B. Hydrochinon oder Hydrochinonmono-methylether, aromatische Amine, wie z. B. N,N-Diphenylamin, Phenylendiamine, wie z. B. N,N'-Dialkyl-para-phenylendiamin, wobei die Alkylreste jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten und geradkettig oder verzweigt sein können, Hydroxylamine, wie z. B. N,N-Diethylhydroxylamin, phosphorhaltige Verbindungen, wie z. B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit oder Triethylphosphit oder schwefelhaltige Verbindungen, wie z. B. Diphenylsulfid.

[0038] Besonders bevorzugt sind 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-Oxid, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-Oxid, Hydrochinon, Hydrochinonunonomethylether und/oder Phenothiazin.

[0039] Die Art der Zugabe des Stabilisators ist nicht beschränkt.

[0040] Der zugesetzte Stabilisator kann jeweils einzeln

oder als Gemisch zugesetzt werden in flüssiger, fester oder in einem geeigneten Lösungsmittel gelöster Form.

[0041] Der Stabilisator kann beispielsweise in geeigneter Formulierung an beliebiger Stelle der Kolonne, einem externen Kühlkreislauf oder einem geeigneten Rücklaufstrom zugegeben werden.

[0042] Bevorzugt ist die Zugabe direkt in die Kolonne oder in einen externen Kühlkreislauf.

[0043] Der Stabilisator kann auch an verschiedenen Stellen der Kolonne zugegeben werden, wie z. B. in der WO 99/20594 beschrieben.

[0044] Wird ein Gemisch von mehreren Stabilisatoren eingesetzt, so können diese unabhängig voneinander an verschiedenen oder gleichen der vorgenannten Dosierstellen zugeführt werden.

[0045] Geeignete Formulierungen der Stabilisatoren sind beispielsweise deren Reinformen, in fester oder flüssiger Form, oder Lösungen davon in geeigneten Lösungsmitteln, die entweder bereits in der Destillationskolonne enthalten sind oder aber auch systemfremd sein können.

[0046] Bevorzugt werden als Lösungsmittel die Fraktionen der Seitenabzüge verwendet.

[0047] Wird ein Gemisch mehrerer Stabilisatoren eingesetzt, so können diese auch unabhängig voneinander in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst werden.

[0048] Die Konzentration des Stabilisators kann je Einzelsubstanz zwischen 1 und 10000 ppm betragen, bevorzugt zwischen 10 und 5000 ppm, besonders bevorzugt zwischen 30 und 2500 ppm und insbesondere zwischen 50 und 1500 ppm.

[0049] Die Stabilisierung der Kolonne erfolgt bevorzugt auf folgender Weise:

Der obere Kolonnenbereich wird mit einer wasserlöslichen phenolischen Verbindung, vorzugsweise Hydrochinonmonomethylether, stabilisiert. Die Zugabe des Stabilisators erfolgt bevorzugt als Lösung in Sauerwasser in den Rücklaufstrom 9 (Fig. 2) bzw. in den Quenchkreislauf (Fig. 3, Strom 12), wobei eine Konzentration von 50–2500 ppm, vorzugsweise 200–1500 ppm eingestellt wird.

[0050] Der übrige Kolonnenbereich wird mit einer 0,1–1 Gew.-%igen Lösung von Phenothiazin in Acrylsäure stabilisiert, wobei die Zugabe bevorzugt in dem Kolonnenbereich erfolgt, in dem die Acrylsäurekonzentration 5–15%, bzw. die Wasserkonzentration 80–95% beträgt. Die Zugabemenge wird so bemessen, daß der Phenothiazingehalt in der Acrylsäurefraktion (Mittelsiederfraktion, Strom 7) 10–1000 ppm, vorzugsweise 50–500 ppm beträgt.

[0051] Der Quench VI, in dem das heiße Produktgasgemisch der Oxidationsreaktion (200–400°C) auf 100–180°C abgekühlt wird, benötigt in der Regel keine zusätzliche Stabilisierung.

[0052] Es muß als überraschend bezeichnet werden, daß bei der erfundsgemäßen Ausschleusung über einen Fangboden längere Laufzeiten erzielt werden, als wenn die Schwersiederfraktion wie in DE-A 197 40 253 (Fig. 1) aus dem Kolonnensumpf entnommen wird.

[0053] Das erfundsgemäße Verfahren ermöglicht eine verbesserte Wirtschaftlichkeit der Aufarbeitung von Acrylsäure durch Verringerung der Belagbildung, was zu einer höheren Ausbeute und einer längeren Laufzeit der Kolonne und infolgedessen geringeren Abstellzeiten führt.

[0054] Das hier für Acrylsäure beschriebene Verfahren ist analog auch auf Methacrylsäure übertragbar.

[0055] Das erfundsgemäße Verfahren wird durch das nachfolgende Beispiel näher erläutert.

### Beispiel 1 (Fig. 3)

[0056] Aus einer heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen wurde ein 270°C aufweisendes Produktgemisch (Strom 1) der nachfolgenden Zusammensetzung erhalten:

11,5 Gew.-%	Acrylsäure
0,4 Gew.-%	Essigsäure
10 30 Gew.-ppm	Propionsäure
0,09 Gew.-%	Maleinsäureanhydrid
0,1 Gew.-%	Acrolein
0,1 Gew.-%	Formaldehyd
0,003 Gew.-%	Furfural
15 0,001 Gew.-%	Benzaldehyd
0,3 Gew.-%	Propen
3,4 Gew.-%	Sauerstoff
5,3 Gew.-%	Wasser
20 1,7 Gew.-%	Kohlenoxide, und als Restmenge N <sub>2</sub>

[0057] Das Produktgemisch (3300 g/h) wurde in einem Sprühkühler (VI) auf eine Temperatur von 125°C abgekühlt.

25 Als Sprühflüssigkeit wurde ein Teil der über einen Fangboden aus der Trennkolonne entnommene Schwersiederfraktion (Strom 4) verwendet, wobei 10% der entnommenen Menge dem Sprühkühler zugeführt wird (Strom 3). Die Sprühflüssigkeit wird über den mit Wärmeträgeröl betriebenen Rohrbündelwärmetauscher (IV) im Kreis geführt. 30 g/h Schwersieder wurden dem Kreislauf kontinuierlich entnommen (Strom 6).

[0058] Das abgekühlte Produktgasgemisch wurde unterhalb des Fangbodens (Kolonnenbereich Ia) der Trennkolonne zugeführt.

[0059] Bei der Kolonne handelte es sich um eine Bodenkolonne mit 25 Dual-flow- und 50 Glockenböden. Am Boden 13 wurden über einen Seitenabzug (Fangboden mit Überlauf) 370 g/h einer eine Temperatur von 97°C aufweisenden Rohacrylsäure ausgeschleust, die entsprechend der gaschromatographischen Analyse im wesentlichen folgende Zusammensetzung aufwies (Strom 7):

45 Acrylsäure	98,70 Gew.-%
Essigsäure	0,40 Gew.-%
Propionsäure	0,03 Gew.-%
Furfural	0,02 Gew.-%
Benzaldehyd	0,01 Gew.-%
50 Wasser	0,80 Gew.-%

[0060] Der Hauptteil (90%) der über Strom 4 entnommenen Schwersiederfraktion wurde in einem mit Wärmeträgeröl betriebenen Rohrbündelwärmetauscher (II) auf 105°C erwärmt und auf den fünften Boden in die Kolonne rückgeführt (Strom 5).

[0061] Am Kopf der Kolonne wurde ein Gemisch gasförmig entnommen und im Sprühkühler (V) einer Partialkondensation unterworfen. 450 g/h des dabei anfallenden Sauerwassers, das neben Wasser im wesentlichen noch 2,9 Gew.-% Acrylsäure und 8,7 Gew.-% Essigsäure enthält, wurden am Kopf der Kolonne mit einer Temperatur von 30°C in selbige zurückgeführt (Strom 9). 220 g/h des Sauerwassers wurden kontinuierlich entnommen. 100 g/h des entnommenen Sauerwassers wurden mit Hydrochinonmonomethylether versetzt und als 0,5 gew.-%ige wässrige Stabilisatorlösung (Strom 12) dem Quenchkreislauf wieder zugeführt, wobei die Sprühflüssigkeit über den wassergekühlten

- Rohrbündelwärmetauscher (III) auf 18°C abgekühlt wurde.
- [0062] Eine Lösung von 0,5 Gew.-% Phenothiazin in Acrylsäure wurde in einer Menge von 18 g/h auf dem 47. Boden der Trennkolonne zugeführt.
  - [0063] Die beschriebene Trennvorrichtung wies auch nach einer Laufzeit von 700 h keine nennenswerte Polymerisatbildung auf.

## Beispiel 2

- [0064] Die im Beispiel 1 beschriebene Apparatur wurde mit einem Kristaller kombiniert.
- [0065] 3600 g/h des in Beispiel 1 beschriebenen Produktgemisches der Propenoxidation wurden in einem Sprühkühler (VI) auf eine Temperatur von 120°C abgekühlt. Als Sprühflüssigkeit wurde die über einen Fangboden aus der Trennkolonne entnommene Schwersiederfraktion (Strom 4) verwendet, wobei 10 Gew.-% der entnommenen Menge dem Sprühkühler zugeführt wird (Strom 3). Die Sprühflüssigkeit wird über den mit Wärmeträgeröl betriebenen Rohrbündelwärmetauscher (IV) im Kreis geführt. 40 g/h Schwersieder wurden dem Kreislauf kontinuierlich entnommen (Strom 6).

[0066] Das auf eine Temperatur von 120°C abgekühlte Produktgasgemisch wurde unterhalb des Fangbodens (Kolonnenebereich Ia) der Trennkolonne zugeführt.

[0067] Bei der Kolonne handelte es sich um eine Bodenkolonne mit 25 Dual-flow- und 50 Glockenböden. Der Boden oberhalb von Boden 15 war als weiterer Fangboden mit Überlauf gestaltet. Über ihm wurden 1800 g/h einer eine Temperatur von 97°C aufweisenden Rohacrylsäure ausgeschleust, die entsprechend der gaschromatographischen Analyse im wesentlichen folgende Zusammensetzung aufwies (Strom 7):

Acrylsäure	97,3 Gew.-%
Essigsäure	0,8 Gew.-%
Propionsäure	600 Gew.-ppm
Furfural	700 Gew.-ppm
Benzaldehyd	200 Gew.-ppm
Wasser	1,3 Gew.-%

[0068] Die Rohacrylsäure wurde einem Suspensionkristaller zugeführt.

[0069] Der Hauptteil (90 Gew.-%) der über Strom 4 entnommenen Schwersiederfraktion wurde in einem mit Wärmeträgeröl betriebenen Rohrbündelwärmetauscher (II) auf 105°C erwärmt und auf den fünften Boden in die Kolonne zurückgeführt (Strom 5).

[0070] Am Kopf der Kolonne wurde ein gasförmiges Gemisch entnommen und im Sprühkühler (V) einer Partialkondensation unterworfen. 480 g/h des dabei anfallenden Sauerwassers, das im wesentlichen aus 3 Gew.-% Acrylsäure, 8,6 Gew.-% Essigsäure und 88 Gew.-% Wasser besteht, wurden am Kopf der Kolonne mit einer Temperatur von 30°C in selbige zurückgeführt (Strom 9). 240 g/h des Sauerwassers wurden kontinuierlich entnommen. 90 g/h des entnommenen Sauerwassers wurden mit Hydrochinonmono-methylether versetzt und als 0,5 gew.-%ige wässrige Stabilisatorlösung (Strom 12) dem Quenchkreislauf wieder zugeführt, wobei die Sprühflüssigkeit über den wassergekühlten Rohrbündelwärmetauscher (III) auf 18°C abgekühlt wurde.

[0071] Eine Lösung von 0,5 Gew.-% Phenothiazin in Acrylsäure wurde in einer Menge von 18 g/h auf dem 47. Boden der Trennkolonne zugeführt.

[0072] Bei dem Kristaller handelte es sich um einen Rührbehälter (31 Innenvolumen) mit Wendelrührer. Die Kristal-

lisationswärme wurde über den Doppelmantel des Behälters abgeführt. Die Gleichgewichtstemperatur der Lösung betrug 9,7°C. Die bei der Kristallisation erzeugte Suspension (Feststoffgehalt ca. 25 Gew.-%) wurde auf einer Zentrifuge bei 2000 U/min (Zentrifugendurchmesser 300 mm) und einer Schleuderzeit von 1 min diskontinuierlich in Kristalle und Mutterlauge getrennt. Die Kristalle wurden anschließend mit aufgeschmolzenem (zuvor gewaschen) Kristallat (80 g/h) 1 min lang bei 2000 U/min gewaschen. Die Mutterlauge wurde zusammen mit der Waschflüssigkeit auf den 15. Boden in die Trennkolonne zurückgeführt (in Summe 1390 g/h, in Fig. 3 nicht dargestellt).

[0073] Die gaschromatographische Analyse der gewaschenen Kristalle (470 g/h) ergab folgende Gehalte:

Acrylsäure	99,5 Gew.-%
Essigsäure	0,2 Gew.-%
Propionsäure	0,03 Gew.-%
Furfural	20 Gew.-ppm
Benzaldehyd	5 Gew.-ppm
Wasser	0,06 Gew.-%

[0074] Die beschriebene Trennvorrichtung wies auch nach einer Laufzeit von 700 h keine nennenswerte Polymerisatbildung auf.

## Vergleichsbeispiel

[0075] Es wurde wie in DE-A 197 40 253 beschrieben verfahren.

[0076] Die verwendete Apparatur ist schematisch in Fig. 4 abgebildet.

[0077] Das eingesetzte Produktgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation entspricht dem des Erfindungsbeispiels 1.

[0078] Das Produktgasgemisch wie in Beispiel 1 (3240 g/h) wurde im Quench (VI) auf 125°C abgekühlt und von unten in die Glockenbodenkolonne eingeführt. Vom 40 Kolonnensumpf wurde standgeregelt eine Schwersiederfraktion entnommen und in den Quenchkreislauf zurückgeführt (Strom 3), wobei 30 g/h der Quenchkreislaufflüssigkeit ausschleust wurden.

[0079] Am Boden 13 wurde über einen Seitenabzug 45 375 g/h einer Mittelsiederfraktion (Acrylsäurefraktion) abgetrennt, die neben Acrylsäure (97%) im wesentlichen noch folgende Komponenten enthielt:

Essigsäure	0,9 Gew.-%
Propionsäure	300 Gew.-ppm
Furfural	300 Gew.-ppm
Benzaldehyd	100 Gew.-ppm
Wasser	1,2 Gew.-%

[0080] Am Kopf der Kolonne wurde ein gasförmiges Gemisch entnommen und im Sprühkühler (V) einer Partialkondensation unterworfen. 450 g/h des dabei anfallenden Sauerwassers (Leichtsiederfraktion) wurden am Kopf der Kolonne mit einer Temperatur von 30°C zurückgeführt (Strom 9). 110 g/h des Sauerwassers wurden kontinuierlich ausgeschleust. Die Sprühflüssigkeit wurde über den wassergekühlten Rohrbündelwärmetauscher (III) auf 18°C abgekühlt. Das Sauerwasser hatte im wesentlichen folgende Zusammensetzung:

87,0 Gew.-%	Wasser
8,9 Gew.-%	Essigsäure
4,1 Gew.-%	Acrylsäure

5

[0081] Eine Lösung von 0,5 Gew.-% Phenothiazin in Acrylsäure wurde in einer Menge von 18 g/h auf dem obersten Boden der Trennkolonne aufgebracht.

[0082] Nach einer Laufzeit von ca. 100 Stunden mußte die Kolonne wegen Polymerisatabbildung im mittleren Bereich, 10 im Sumpfbereich und im Kühlquench (VI) und Belagbildung auf den Kolonnenböden im oberen Drittel der Kolonne abgebrochen werden.

## Patentansprüche

15

1. Verfahren zur fraktionierenden Kondensation eines heißen Gasgemischs, das neben Acrylsäure wenigstens eine weitere kondensierbare Komponente enthält, in einer Kolonne, dadurch gekennzeichnet, daß die 20 Schwersiederfraktion über wenigstens einen Seitenabzug abgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Schwersiederfraktion in die Kolonne zurückgeführt wird. 25

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Schwersiederfraktion zur Abkühlung des heißen Gasgemisches verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, 30 dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung des heißen Gasgemisches in einem von der Kolonne getrennten Apparat durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein ausgeschleuster Strom einer thermischen und/oder katalytischen Behandlung unterworfen wird. 35

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in Gegenwart mindestens eines Stabilisators durchgeführt wird, ausgewählt 40 unter den folgenden Verbindungen: Phenothiazin, wasserlösliche phenolische Verbindungen und N-Oxide oder Gemische dieser Verbindungen.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator Phenothiazin und/oder Hydrochinonmonomethylether verwendet wird. 45

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Phenothiazin in den Kolonnenbereich zugegeben wird, in dem die Konzentration an Acrylsäure 5 bis 15 Gew.-% beträgt. 50

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Hydrochinonmonomethylether im oberen Kolonnenbereich und Phenothiazin im übrigen Kolonnenbereich zugegeben 55 wird.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in Gegenwart von molekularem Sauerstoff durchgeführt wird. 60

---

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

65

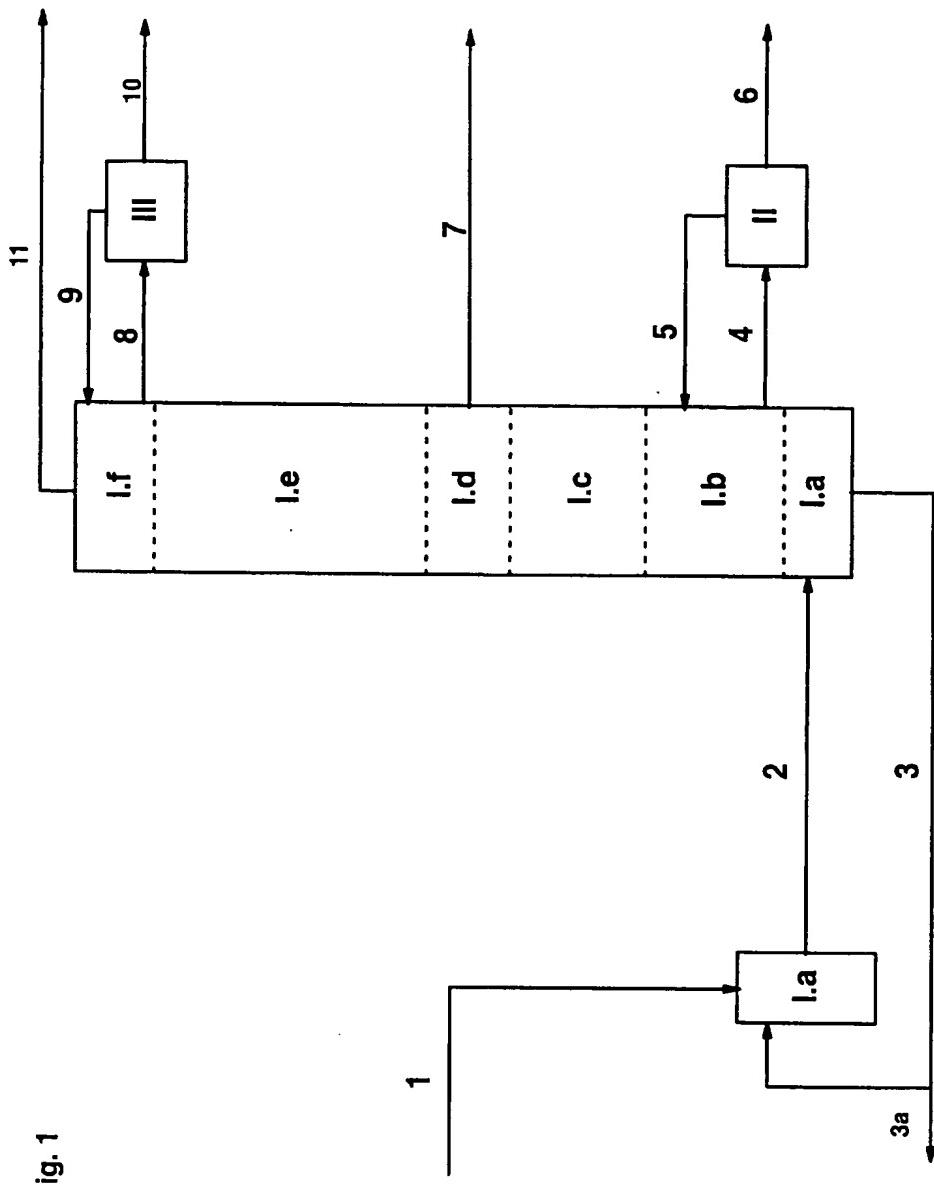


Fig. 1

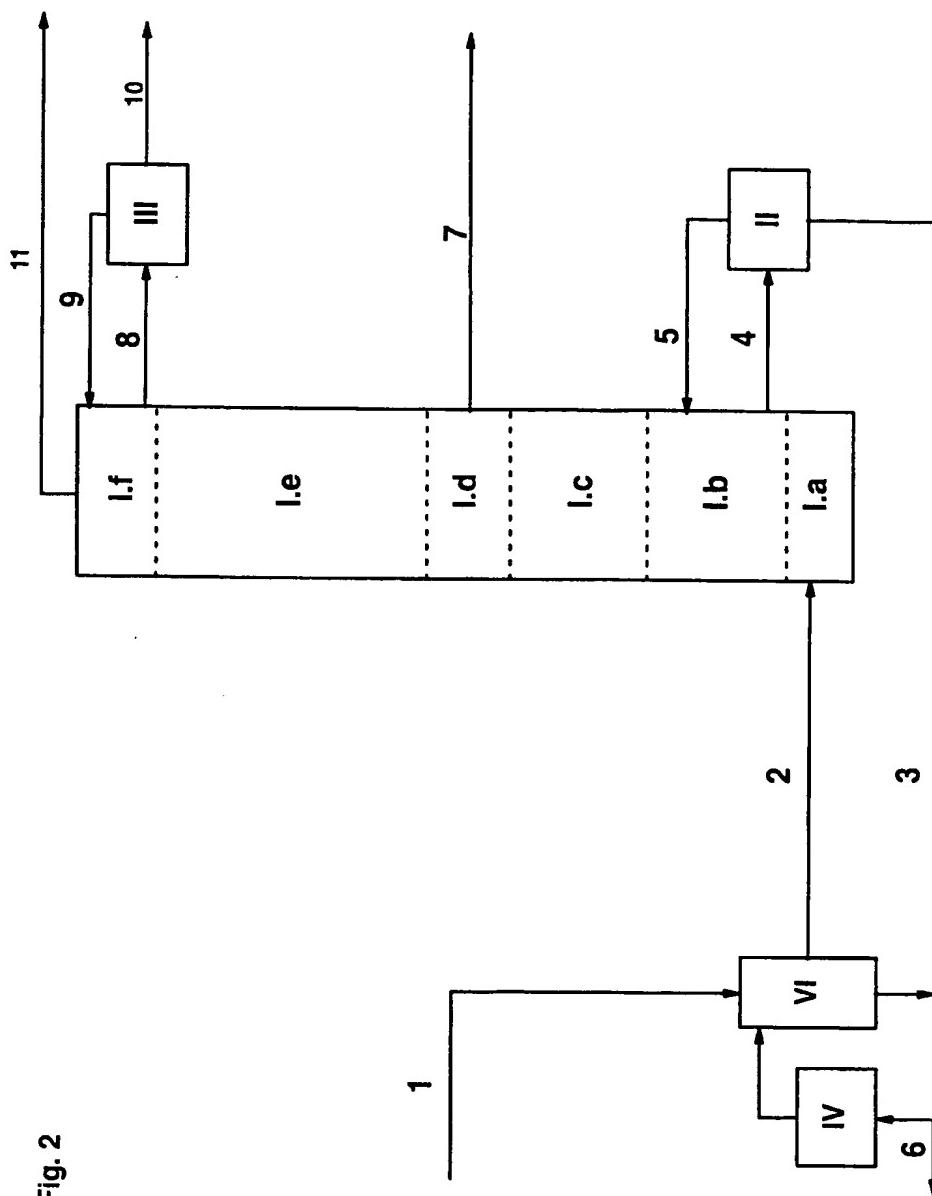


Fig. 2

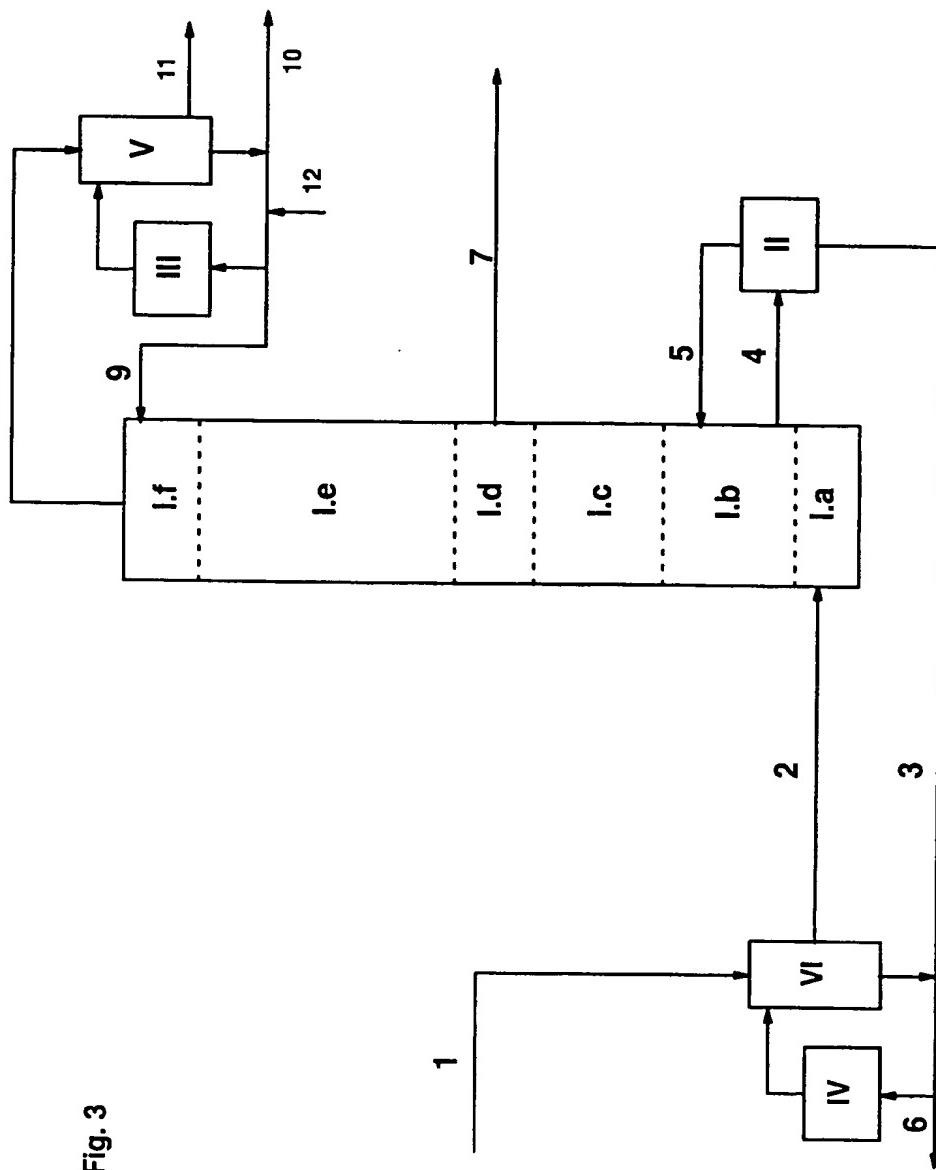


Fig. 3

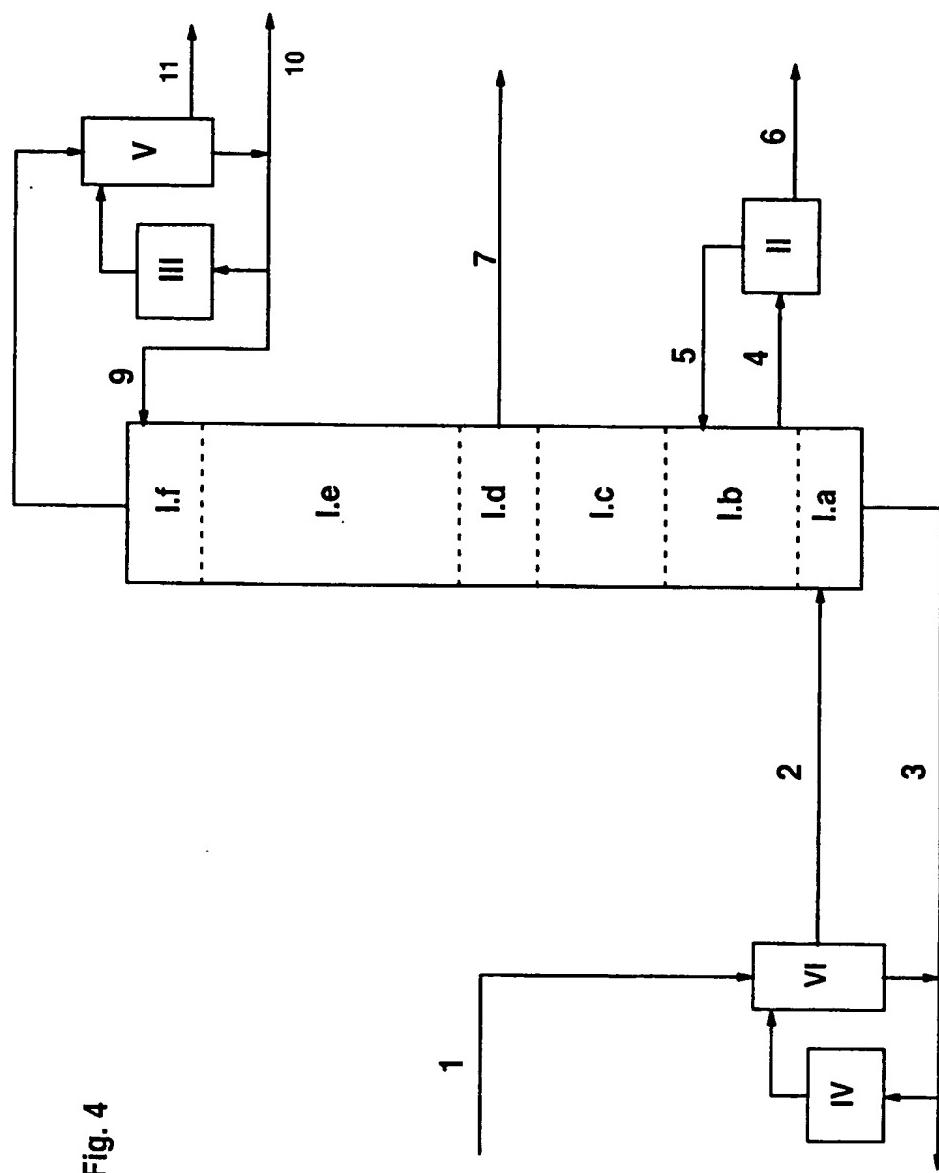


Fig. 4